

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-138735

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-281780

(22) 出願日 平成6年(1994)11月16日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 山本 保

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 吉田 賢介

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 堤 正己

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保 幸雄

最終頁に続く

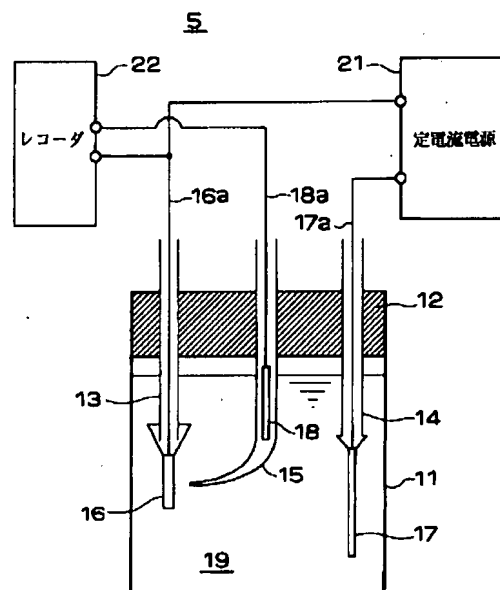
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】有機溶媒にリチウム塩を溶解させた液を非水電解液としたリチウム二次電池であって、前記非水電解液には、ピロール又はピロール誘導体、及び金属ハロゲン化物が添加されている。

【効果】非水電解液に、ピロール又はピロール誘導体、及び金属ハロゲン化物を添加することによって、充放電サイクル特性が向上し、寿命が改善される。

本発明のリチウム二次電池の充放電サイクル特性の試験を行うための三極式セルを模式的に示す図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機溶媒にリチウム塩を溶解させた液を非水電解液としたリチウム二次電池であって、

前記非水電解液には、ピロール又はピロール誘導体、及び金属ハロゲン化物が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記ピロール又は前記ピロール誘導体の濃度は1乃至10vol.%であり、前記金属ハロゲン化物の濃度は10乃至300ppmである、請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記リチウム塩は六フッ化リン酸リチウムである請求項1又は請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記ピロール誘導体は2, 5-ジメチルピロールであり、前記金属ハロゲン化物はヨウ化アルミニウムである請求項3記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくはリチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させるための非水電解液の改良に関する。

【0002】リチウムを負極活物質とし、金属の酸化物、硫化物、塩化物、又はハロゲンの炭素化合物などを正極活物質としたリチウム電池は、電池電圧が高い、単位体積及び単位重量あたりの電池容量が大きく小型化が容易である、自己放電が少ないなどの理由から注目されている。現在のところ、二酸化マンガンや二硫化鉄を正極活物質とするリチウム一次電池が実用化されている。

【0003】近年における電子機器の小型化にともない、金属リチウム又はリチウム合金を活物質とする電池の二次電池化が期待されており、その実用化のために寿命の改善が望まれている。

## 【0004】

【従来の技術】金属リチウムを負極活物質とした非水電解液系のリチウム二次電池には次の問題がある。すなわち、放電時に負極から非水電解液中に溶け出たリチウムイオンが、充電時において負極の表面に樹枝状のリチウム（電析リチウム）となって析出する。この電析リチウムは、充放電を繰り返すうちに次第に成長し、セパレータを貫通して正極に到達する。これによって内部短絡が引き起こされるので、充放電サイクル特性が極めて良くない実用性に欠ける二次電池しか得られないという問題がある。

【0005】従来において、リチウム二次電池の内部短絡を防止するために、非水電解液に金属ハロゲン化物を添加することが試みられ、それによる寿命改善効果が報告されている（吉竹伸介他著「リチウム電極-有機電解液界面構造の充放電特性に及ぼす影響」平成5年第34回電池討論会）。

【0006】上述の報告によると、リチウム塩として過塩素酸リチウムを用い、金属ハロゲン化物としてヨウ化

アルミニウムを用いた場合に、寿命改善効果のあることが報告されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の報告中において用いられている過塩素酸リチウムは、反応性が高く、温度が高い場合に爆発性がある危険であるので、リチウム二次電池に用いるには何らかの対策を必要とする。

【0008】安全なリチウム二次電池を得るには、過塩素酸リチウムに代えて、例えば安全な六フッ化リン酸リチウムを用いることが考えられる。しかし、本発明の発明者らの実験によると、六フッ化リン酸リチウムを電解質として用いた場合には、金属ハロゲン化物の添加による寿命改善効果は見られなかった。

【0009】また、上述の報告による寿命改善効果では、リチウム二次電池の実用化において未だ不十分であると考えられ、なお一層の寿命改善を行う必要がある。本発明は、上述の問題に鑑みてなされたもので、充放電サイクル特性に優れた寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0010】請求項3及び請求項4の発明は、寿命が長く、安全なリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係るリチウム二次電池は、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた液を非水電解液としたリチウム二次電池であって、前記非水電解液には、ピロール又はピロール誘導体、及び金属ハロゲン化物が添加されていることを特徴とするものである。

【0012】有機溶媒としては、PC（プロピレンカーボネート）、THF（テトラヒドロフラン）、EC（エチレンカーボネート）、DME（1, 2-ジメトキシエタン）、DEC（ジエチルカーボネート）、2-MeTHF（2-メチルテトラヒドロフラン）、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルフォラン、ジエチルホルムアミド、アセトニトリルが例示される。

【0013】リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ （六フッ化リン酸リチウム）、 $\text{LiBF}_4$ （四フッ化ボウ素酸リチウム）、 $\text{LiClO}_4$ （過塩素酸リチウム）が例示される。安全性の面からは、 $\text{LiClO}_4$  以外のリチウム塩が望ましい。

【0014】ピロール誘導体としては、2, 5-ジメチルピロール、2-アセチル-N-メチルピロール、2-アセチルピロール、N-メチルピロールが例示される。金属ハロゲン化物としては、 $\text{AlI}_3$ （ヨウ化アルミニウム）、 $\text{InI}_3$ （三ヨウ化インジウム）、 $\text{SnI}_2$ （ヨウ化錫）、 $\text{PbI}_2$ （二ヨウ化鉛）が例示される。

【0015】また、電池の正極活物質としては、LiC

oO<sub>2</sub> (コバルト酸リチウム)、LiNiO<sub>2</sub> (ニッケル酸リチウム)、LiMnO<sub>2</sub> (マンガン酸リチウム)、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (マンガン酸リチウムスピネル)、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (五酸化バナジウム)が例示される。

【0016】負極材料としては、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-鉛合金が例示される。

【0017】

【作用】負極のリチウムの表面には二重の皮膜が形成されるが、非水電解液にピロール又はピロール誘導体を添加することにより、液側の皮膜は薄くなり、抵抗も小さくなる。したがって、非水電解液中のピロール又はピロール誘導体によって、液側の皮膜が薄くなり、非水電解液中の金属ハロゲン化物との相乗効果によって、充放電サイクル特性が向上し、顕著な寿命改善効果が得られる。

【0018】なお、非水電解液の電解質が過塩素酸リチウムである場合には、二重の皮膜のうちの液側の皮膜が薄く、抵抗も小さい。しかし、電解質が六フッ化リン酸リチウムである場合には、液側の皮膜は不安定であり、抵抗も大きい。そこで、電解質が六フッ化リン酸リチウムである場合には、ピロール又はピロール誘導体を添加することによって、液側の皮膜が薄くなって顕著な寿命改善効果が得られる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。但し、下記の実施例は一例であり、本発明は下記の実施例のものに限定されない。

【0020】図1は本発明のリチウム二次電池の充放電サイクル特性の試験を行うための三極式セル5を模式的に示す図である。三極式セル5は、秤量ビン11、秤量ビン11の開口部を閉塞するゴム栓12、ゴム栓12を貫通して取り付けられた2つのガラス管13、14、ルギン管15、ガラス管13の先端部に取り付けられた作用極16、ガラス管14の先端部に取り付けられた対極\*

\*17、ルギン管15の内部に配置された参照極18、秤量ビン11の内部にほぼ一杯に満たされた非水電解液19などから構成されている。

【0021】作用極16、対極17、及び参照極18には、それぞれリード線16a、17a、18aが接続されている。これらのリード線16a、17a、18aによって、作用極16と対極17との間に定電流電源21が、作用極16と参照極18との間にレコーダ22が、それぞれ接続されている。

【0022】作用極16として、表面積が1cm<sup>2</sup>、厚さが30μmの金属リチウム箔が用いられ、対極17として、表面積が6cm<sup>2</sup>、厚さが500μmの金属リチウムが用いられている。また、参照極18として金属リチウム線が用いられている。

【0023】非水電解液19は、プロピレンカーボネートに六フッ化リン酸リチウムを1M (モル毎リッター)の割合で溶解させ、これに添加剤として、2,5-ジメチルピロールを5vol.%, ヨウ化アルミニウムを重量比で100ppmの濃度となるように加えて調製した。なお、添加剤の濃度は、非水電解液19中における濃度である。

【0024】比較例として、添加剤を加えない非水電解液19A、添加剤として2,5-ジメチルピロールを5vol.%のみ添加した非水電解液19B、添加剤としてヨウ化アルミニウムを100ppmのみ添加した非水電解液19Cを用い、上述の非水電解液19を用いた場合と同様の試験を行った。

【0025】試験は、電流密度2mA/cm<sup>2</sup>で500秒間の充電を行った後で500秒間の放電を行い、これを1回の充放電サイクルとし、充放電サイクルを繰り返した。作用極16の参照極18に対する電位が1Vを超えた時点のサイクル数(回)を寿命とした。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	電解液	添加剤	寿命
本発明	19	All.100ppm+2,5-ジメチルピロール5vol.%	225回
比較例	19A	無添加	33回
	19B	All.100ppm	23回
	19C	2,5-ジメチルピロール5vol.%	148回

【0027】表1によると、添加剤を加えない非水電解液19Aを用いた場合と比較して、添加剤としてヨウ化

5

アルミニウムを100ppmのみ添加した非水電解液19Cの場合には寿命が却って約3割減少し、添加剤として2,5-ジメチルピロールを5vol.%のみ添加した非水電解液19Bの場合には約4倍の寿命改善効果があった。

【0028】これに対して、本発明に係る非水電解液19を用いた場合には、添加剤を加えない非水電解液19Aの場合と比較して、約7倍の寿命改善効果があった。

また、添加剤として2,5-ジメチルピロールを5vol.%のみ添加した非水電解液19Bの場合と比較して約

6

\*1.5倍、添加剤としてヨウ化アルミニウムを100ppmのみ添加した非水電解液19Cの場合と比較して約10倍の寿命改善効果があった。

【0029】この試験結果によって、2,5-ジメチルピロールとヨウ化アルミニウムとの相乗効果によって、大幅な寿命改善効果のあることが理解できる。さらに、上述と同じ添加剤を用い、その濃度を種々変えて上述と同様の試験を行った。結果を表2に示す。

【0030】

\*10 【表2】

		AlI <sub>3</sub> の濃度 (ppm)				
		0	10	100	300	500
2,5-ジメチルピロールの濃度 vol%	0	33	31	23	20	18
	1	97	—	—	140	—
	5	148	160	225	—	130
	10	155	—	—	180	—
	30	100	95	80	—	60

寿命 (回)

【0031】表2によると、2,5-ジメチルピロールの濃度が30vol.%を超えると、ヨウ化アルミニウムを添加したことによる寿命改善効果が見られなくなる。また、ヨウ化アルミニウムの濃度が500ppmを超えると、2,5-ジメチルピロールを添加したことによる寿命改善効果が見られなくなる。

【0032】また、2,5-ジメチルピロールの濃度が1乃至10vol.%の範囲外となり、又はヨウ化アルミニウムの濃度が10乃至300ppmの範囲外となると、寿命改善効果が低下する。したがって、2,5-ジメチルピロールの濃度は1乃至10vol.%程度が好ましく、※

※ヨウ化アルミニウムの濃度は10乃至300ppm程度が好ましい。中でも、2,5-ジメチルピロールの濃度が5vol.%でヨウ化アルミニウムの濃度が100ppmの場合に、添加による寿命改善効果は無添加のものの7倍程度あり、最も好ましい。

40 【0033】さらに、上述の試験に用いた2,5-ジメチルピロールに代えてピロールを用い、その濃度を種々変えて上述と同様の試験を行った。その結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

		AlI <sub>3</sub> の濃度 (ppm)				
		0	10	100	300	500
ピロールの濃度 vol%	0	33	31	23	20	18
	1	163	—	—	228	—
	5	240	262	351	—	207
	10	284	—	—	330	—
	30	152	142	121	—	88

寿命 (回)

【0035】表3によると、ピロールの濃度が30 vol. %を超えると、ヨウ化アルミニウムを添加したことによる寿命改善効果が見られなくなる。また、ヨウ化アルミニウムの濃度が500 ppmを超えると、ピロールを添加したことによる寿命改善効果が見られなくなる。

【0036】また、ピロールの濃度が1乃至10 vol. %の範囲外となり、又はヨウ化アルミニウムの濃度が10乃至300 ppmの範囲外となると、寿命改善効果が低下する。したがって、ピロールの濃度は1乃至10 vol. %程度が好ましく、ヨウ化アルミニウムの濃度は10乃至300 ppmが好ましい。中でも、ピロールの濃度が5 vol. %でヨウ化アルミニウムの濃度が100 ppmの場合に、添加による寿命改善効果は無添加のものの10倍程度あり、最も好ましい。

【0037】

\*【発明の効果】請求項1乃至請求項4の発明によると、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた液を非水電解液としたリチウム二次電池において、非水電解液に、ピロール又はピロール誘導体、及び金属ハロゲン化物を添加することによって、充放電サイクル特性が向上し、寿命が改善される。

【0038】請求項3及び請求項4の発明によると、安全なリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

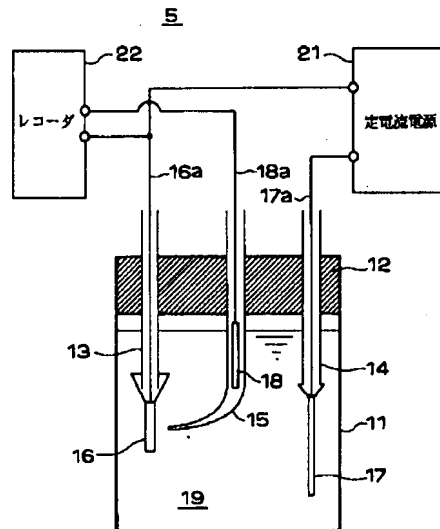
【図1】本発明のリチウム二次電池の充放電サイクル特性の試験を行うための三極式セルを模式的に示す図である。

【符号の説明】

19 非水電解液

【図1】

本発明のリチウム二次電池の充放電サイクル特性の試験を  
行うための三極式セルを模式的に示す図



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 勲  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 宮下 勉  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

PAT-NO: JP408138735A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08138735 A

TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: May 31, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAMOTO, TAMOTSU

YOSHIDA, KENSUKE

TSUTSUMI, MASAMI

WATANABE, ISAO

MIYASHITA, TSUTOMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJITSU LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06281780

APPL-DATE: November 16, 1994

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve a charging/discharging cycle characteristic by adding pyrrole or a pyrrole derivative and metallic halide to a nonaqueous electrolyte in a lithium secondary battery having a nonaqueous electrolyte of liquid wherein lithium salt is resolved in an organic solvent.

CONSTITUTION: Liquid, wherein lithium salt is resolved in an organic solvent, is used as a nonaqueous electrolyte in a lithium secondary battery. Pyrrole or a pyrrole derivative and metallic halide are added to the nonaqueous electrolyte. Preferably, the concentration of pyrrole and a pyrrole derivative and that of metallic halide are 1-10vol.% and 10-300ppm degrees respectively. Lithium phosphate hexafluoride and boron lithium tetrafluoride etc., 2,5-dimethyl pyrrole and 2 acetyl N-methyl pyrrole, etc., and aluminum iodide and indium triiodide etc., are used for the lithium salt, pyrrole derivative, and metallic halide respectively.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the nonaqueous electrolyte for raising the charge-and-discharge cycle property of a lithium secondary battery in detail about a lithium secondary battery.

[0002] It is observed from the reasons of the lithium cell which used the lithium as the negative-electrode active material, and used metaled oxide, the sulfide, the chloride, or the carbon compound of a halogen as positive active material having little self-discharge with a miniaturization unit volume and the cell capacity per unit weight with high cell voltage being large, and easy. Now, the lithium primary cell which uses a manganese dioxide and iron disulfide as positive active material is put in practical use.

[0003] Rechargeable battery-ization of the cell which uses a metal lithium or a lithium alloy as an active material is expected with the miniaturization of the electronic equipment in recent years, and an improvement of a life is desired for the utilization.

[0004]

[Description of the Prior Art] There is the following problem in the lithium secondary battery of the nonaqueous electrolyte system which used the metal lithium as the negative-electrode active material. That is, at the time of charge, the lithium ion which melted and came out from the negative electrode into nonaqueous electrolyte at the time of discharge serves as a lithium (electrocrystallization lithium) of arborescence on the surface of a negative electrode, and deposits. While this electrocrystallization lithium repeats charge and discharge, it grows gradually, it penetrates a separator, and reaches a positive electrode. Since an internal short circuit is caused by this, there is a problem that only the rechargeable battery with which a charge-and-discharge cycle property lacks in the practicality which is not very good is obtained.

[0005] In the former, in order to prevent the internal short circuit of a lithium secondary battery, to add a metal halogenide is tried by nonaqueous electrolyte and the life improvement effect by it is reported to it (the work "effect affect charge-and-discharge property of lithium electrode-organic electrolytic-solution interface structure" Heisei 5 34th cell debate besides Shinsuke Yoshitake).

[0006] According to the above-mentioned report, when an aluminium iodide is used as a metal halogenide, using lithium perchlorate as lithium salt, it is reported that there is a life improvement effect.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the lithium perchlorate used during the above-mentioned report has high reactivity, and when temperature is high, there is explosivity, and since it is dangerous, it needs a certain cure for using for a lithium secondary battery.

[0008] In order to obtain a safe lithium secondary battery, it is possible to replace with lithium perchlorate, for example, to use a safe 6 phosphorus-fluoride acid lithium. However, according to the experiment of the artificers of this invention, when a 6 phosphorus-fluoride acid lithium was used as an electrolyte, the life improvement effect by addition of a metal halogenide was not seen.

[0009] Moreover, it is thought in utilization of a lithium secondary battery that it is still inadequate, and it is necessary to make still much more life improvement in the life improvement effect by above-mentioned report. This invention was made in view of the above-mentioned problem, and aims at offering the long lithium secondary battery of the life excellent in the charge-and-discharge cycle property.

[0010] A life is long and invention of claim 3 and claim 4 aims to let it offer a safe lithium secondary battery.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The lithium secondary battery concerning invention of claim 1 is a lithium secondary

battery which made nonaqueous electrolyte the liquid made to dissolve lithium salt in an organic solvent, and is characterized by adding the pyrrole or the pyrrole derivative, and the metal halogenide at said nonaqueous electrolyte.

[0012] As an organic solvent, PC (propylene carbonate), THF (tetrahydrofuran), EC (ethylene carbonate), DME (1, 2-dimethoxyethane), DEC (diethyl carbonate), 2-MeTHF (2-methyl-tetrahydrofuran), dimethyl sulfoxide, gamma-butyrolactone, a dioxo silane, sulfolane, a diethyl formamide, and an acetonitrile are illustrated.

[0013] As lithium salt, LiPF<sub>6</sub> (6 phosphorus-fluoride acid lithium), LiBF<sub>4</sub> (4 fluoroboric-acid lithium), and LiClO<sub>4</sub> (lithium perchlorate) are illustrated. From the field of safety, it is LiClO<sub>4</sub>. The lithium salt of an except is desirable.

[0014] As a pyrrole derivative, 2, 5-dimethyl pyrrole, a 2 acetyl N-methyl pyrrole, 2-acetyl pyrrole, and N-methyl pyrrole are illustrated. As a metal halogenide, AlI<sub>3</sub> (aluminium iodide), InI<sub>3</sub> (3 iodation indium), SnI<sub>2</sub> (iodation tin), and PbI<sub>2</sub> (2 lead iodides) are illustrated.

[0015] Moreover, as positive active material of a cell, LiCoO<sub>2</sub> (cobalt acid lithium), LiNiO<sub>2</sub> (nickel acid lithium), LiMnO<sub>2</sub> (manganic acid lithium), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (manganic acid lithium spinel), and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (vanadium pentoxide) are illustrated.

[0016] As a negative-electrode ingredient, a metal lithium and lithium-aluminium alloy, a lithium-tin alloy, and a lithium-lead alloy are illustrated.

[0017]

[Function] Although the coat of a duplex is formed in the front face of the lithium of a negative electrode, by adding a pyrrole or a pyrrole derivative to nonaqueous electrolyte, the coat by the side of liquid becomes thin, and resistance also becomes small. Therefore, the coat by the side of liquid becomes thin with the pyrrole or pyrrole derivative in nonaqueous electrolyte, according to the synergistic effect with the metal halogenide in nonaqueous electrolyte, a charge-and-discharge cycle property improves and a remarkable life improvement effect is acquired.

[0018] In addition, when the electrolyte of nonaqueous electrolyte is lithium perchlorate, the coat by the side of the liquid of the coats of a duplex is thin, and resistance is also small. However, when an electrolyte is a 6 phosphorus-fluoride acid lithium, the coat by the side of liquid is unstable, and its resistance is also strong. So, when an electrolyte is a 6 phosphorus-fluoride acid lithium, by adding a pyrrole or a pyrrole derivative, the coat by the side of liquid becomes thin, and a remarkable life improvement effect is acquired.

[0019]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example. However, the following example is an example and this invention is not limited to the thing of the following example.

[0020] Drawing 1 is drawing showing typically the trilateral type cell 5 for examining the charge-and-discharge cycle property of the lithium secondary battery of this invention. The trilateral type cell 5 The rubber stopper 12 and rubber stopper 12 which blockade opening of the weighing capacity bottle 11 and the weighing capacity bottle 11 are penetrated. Two attached glass tubes 13 and 14, Luggin capillary 15, It consists of the operation pole 16 attached in the point of a glass tube 13, a counter electrode 17 attached in the point of a glass tube 14, a reference pole 18 arranged inside Luggin capillary 15, nonaqueous electrolyte 19 filled by about one cup inside the weighing capacity bottle 11.

[0021] Lead wire 16a, 17a, and 18a is connected to the operation pole 16, the counter electrode 17, and the reference pole 18, respectively. A constant current power supply 21 is connected between the operation pole 16 and a counter electrode 17, and the recorder 22 is connected by such lead wire 16a, 17a, and 18a between the operation pole 16 and the reference pole 18, respectively.

[0022] As an operation pole 16, the metal lithium foil 2 and whose thickness surface area is 30 micrometers 1cm is used, and the metal lithium 2 and whose thickness surface area is 500 micrometers 6cm is used as a counter electrode 17. Moreover, the metal lithium line is used as a reference pole 18.

[0023] In addition, nonaqueous electrolyte 19 was prepared so that a 6 phosphorus-fluoride acid lithium was dissolved in propylene carbonate at a rate of 1M (every mol liter), 2 and 5-dimethyl pyrrole might be served as 5vol(s).% and it might serve as concentration of 100 ppm by the weight ratio in an aluminium iodide as an additive at this. In addition, the concentration of an additive is the concentration in nonaqueous electrolyte 19.

[0024] As an example of a comparison, the same trial as the case where above-mentioned nonaqueous electrolyte 19 is used was performed using nonaqueous electrolyte 19A which does not add an additive, nonaqueous electrolyte 19B to which only 5vol(s).% added 2 and 5-dimethyl pyrrole as an additive, and nonaqueous electrolyte 19C which added 100 ppm of aluminium iodides as an additive.

[0025] A trial is current density 2 mA/cm<sup>2</sup>. After performing charge for 500 seconds, discharge for 500 seconds was performed, this was made into 1 time of a charge-and-discharge cycle, and the charge-and-discharge cycle was repeated. The number of cycles at the time of the potential to the reference pole 18 of the operation pole 16 exceeding 1V (time) was made into the life. A result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

	電解液	添加剤	寿命
本発明	19	AlI <sub>3</sub> 100ppm+2,5-ジメチルピロ-ル5vol. %	225回
比較例	19A	無添加	33回
	19B	AlI <sub>3</sub> 100ppm	23回
	19C	2,5-ジメチルピロ-ル5vol. %	148回

[0027] According to Table 1, in the case of nonaqueous electrolyte 19C which added 100 ppm of aluminium iodides as an additive, as compared with the case where nonaqueous electrolyte 19A which does not add an additive is used, the life decreased about 30 percent on the contrary, and, in nonaqueous electrolyte 19B to which only 5vol(s).% added 2 and 5-dimethyl pyrrole as an additive, there was an about 4 times as many life improvement effect as this.

[0028] On the other hand, when the nonaqueous electrolyte 19 concerning this invention was used, as compared with the case of nonaqueous electrolyte 19A which does not add an additive, there was an about 7 times as many life improvement effect as this. Moreover, as compared with the case of nonaqueous electrolyte 19B to which only 5vol (s).% added 2 and 5-dimethyl pyrrole as an additive, there was an about 10 times as many life improvement effect as this as compared with the case of about 1.5 times and nonaqueous electrolyte 19C which added 100 ppm of aluminium iodides as an additive.

[0029] By this test result, he can understand that there is a large life improvement effect according to the synergistic effect of 2 and 5-dimethyl pyrrole and an aluminium iodide. Furthermore, using the same additive as \*\*\*\*, various the concentration was changed and the same trial as \*\*\*\* was performed. A result is shown in Table 2.

[0030]

[Table 2]

		AlI <sub>3</sub> の濃度 (ppm)				
		0	10	100	300	500
2,5- ジメチル ピロールの 濃度 vol%	0	33	31	23	20	18
	1	97	—	—	140	—
	5	148	160	225	—	130
	10	155	—	—	180	—
	30	100	95	80	—	60

寿命 (回)

[0031] If the concentration of 2 and 5-dimethyl pyrrole exceeds 30vol(s).% according to Table 2, the life improvement effect by having added the aluminium iodide will no longer be seen. Moreover, if the concentration of an aluminium iodide exceeds 500 ppm, the life improvement effect by having added 2 and 5-dimethyl pyrrole will no longer be seen.

[0032] Moreover, if the concentration of 2 and 5-dimethyl pyrrole becomes out of range [ 1 thru/or 10vol(s).% ] or the concentration of an aluminium iodide becomes out of range [ of 10 thru/or 300 ppm ], a life improvement effect will fall. Therefore, the concentration of 2 and 5-dimethyl pyrrole has 1 thru/or desirable 10vol(s).% extent, and the concentration of an aluminium iodide has 10 thru/or desirable about 300 ppm. Especially, as for the concentration of 2 and 5-dimethyl pyrrole, by 5vol(s).%, when the concentration of an aluminium iodide is 100 ppm, an additive-free thing has an about 7-time life improvement effect by addition, and it is the most desirable. [0033] Furthermore, it replaced with 2 and 5-dimethyl pyrrole used for the above-mentioned trial, and using the pyrrole, various the concentration was changed and the same trial as \*\*\*\* was performed. The result is shown in Table 3.

[0034]

[Table 3]

		AlI <sub>3</sub> の濃度 (ppm)				
		0	10	100	300	500
ピロールの 濃度 vol%	0	33	31	23	20	18
	1	163	—	—	228	—
	5	240	262	351	—	207
	10	284	—	—	330	—
	30	152	142	121	—	88

寿命 (回)

[0035] If the concentration of a pyrrole exceeds 30vol(s).% according to Table 3, the life improvement effect by having added the aluminium iodide will no longer be seen. Moreover, if the concentration of an aluminium iodide exceeds 500 ppm, the life improvement effect by having added the pyrrole will no longer be seen.

[0036] Moreover, if the concentration of a pyrrole becomes out of range [ 1 thru/or 10vol(s).% ] or the concentration of an aluminium iodide becomes out of range [ of 10 thru/or 300 ppm ], a life improvement effect will fall. Therefore, the concentration of a pyrrole has 1 thru/or desirable 10vol(s).% extent; and the concentration of an aluminium iodide has 10 thru/or desirable 300 ppm. Especially, as for the concentration of a pyrrole, by 5vol(s).%, when the concentration of an aluminium iodide is 100 ppm, an additive-free thing has an about 10-time life improvement effect by addition, and it is the most desirable.

[0037]

[Effect of the Invention] In the lithium secondary battery which made nonaqueous electrolyte the liquid made to dissolve lithium salt in an organic solvent, by adding a pyrrole or a pyrrole derivative, and a metal halogenide to nonaqueous electrolyte, a charge-and-discharge cycle property improves and, according to invention of claim 1 thru/or claim 4, a life is improved.

[0038] According to invention of claim 3 and claim 4, a safe lithium secondary battery can be offered.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium secondary battery which is a lithium secondary battery which made nonaqueous electrolyte the liquid made to dissolve lithium salt in an organic solvent, and is characterized by the pyrrole or the pyrrole derivative, and the metal halogenide being added by said nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] It is the lithium secondary battery according to claim 1 whose concentration of said metal halogenide the concentration of said pyrrole or said pyrrole derivative is 1 thru/or 10vol(s).%, and is 10 thru/or 300 ppm.

[Claim 3] Said lithium salt is a lithium secondary battery according to claim 1 or 2 which is a 6 phosphorus-fluoride acid lithium.

[Claim 4] It is the lithium secondary battery according to claim 3 said whose pyrrole derivative is 2 and 5-dimethyl pyrrole and said whose metal halogenide is an aluminium iodide.

---

[Translation done.]